

**PREPARATION OF POLYALKYLENE CARBONATE**

Patent number: JP2003425
Publication date: 1990-01-09
Inventor: KAWACHI HIDESHI; MINAMI SHUJI
Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND
Classification:
- international: **C08G64/34; C08G64/00; (IPC1-7): C08G64/34**
- european:
Application number: JP19880147342 19880615
Priority number(s): JP19880147342 19880615

Report a data error here

Abstract of JP2003425

PURPOSE: To obtain the subject compd. having excellent transparency, being completely decomposed by heating and being useful for medical materials wherein biodegradativity is required.

CONSTITUTION: One or more epoxides selected from pref. propylene oxide, ethylene oxide, cyclohexene oxide etc., and CO₂ are copolymerized under pressure by using a zinc-contg. solid catalyst component obtd. by reacting a zinc salt pref. zinc acetate or zinc nitrate with a salt of a group VIII metal of the periodic table, pref. Co and Ni acetates, with one or more org. dicarboxylic acids pref. glutaric acid, adipic acid etc.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平2-3425

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 64/34識別記号
NPU庁内整理番号
6904-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)1月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリアルキレンカーボネートの製造方法

⑯ 特 願 昭63-147342

⑰ 出 願 昭63(1988)6月15日

⑱ 発 明 者 河 内 秀 史 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 南 修 治 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアルキレンカーボネートの製造方法

2. 特許請求の範囲

亜鉛塩および周期律表第Ⅶ族の金属塩と、有機ジカルボン酸とを反応させて得られる亜鉛含有固体触媒成分を用いて、炭酸ガスとエポキシドとを共重合させることを特徴とするポリアルキレンカーボネートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、これまで産業上未利用資源であった炭酸ガスを利用した合成樹脂の重合方法に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

炭酸ガスは工業的生産活動あるいは生物の呼吸によって地球上に大量に放出されているが、その反応性が低いため、現在までこれを資源として工業的には有効に利用することはできなかった。この炭酸ガスを工業的資源として利用することは、

限られた地球上の資源を有効に利用する面からも意義深いことである。

この炭酸ガスを原料とする合成樹脂の合成方法に関して、いくつかの提案がなされている。たとえば日本化学会誌1982年第2号295ページに例示されるごとく、亜鉛の酢酸塩と脂肪族ジカルボン酸との反応生成物や、アルキル亜鉛と水との反応生成物を触媒としており、また、Polymer Journal 1981年13巻 407ページに例示されているように、水酸化亜鉛と種々の有機カルボン酸との反応生成物を触媒として用いている。

しかしながら、これら触媒では、その活性点と考えられる亜鉛1原子当りの重合活性が低いという大きな問題点があった。

本発明者らは、炭酸ガスを資源とするポリマーの合成に関して鋭意検討を進めた結果、亜鉛イオンとともに周期律表第Ⅶ族の金属イオンを共存させ、これら金属と有機ジカルボン酸を反応させることにより合成される触媒が、従来の合成方法によった触媒より、亜鉛1原子当りの重合活性が高

いことを見出し、本発明を完成させるに至った。

発明の目的

本発明は、上記のような点に鑑みてなされたものであって、特定の触媒を用いて炭酸ガスとエポキシドとの共重合を行なうことによってポリアルキレンカーボネートを収率よく得ることができるようなポリアルキレンカーボネートの製造方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るポリアルキレンカーボネートの製造方法は、亜鉛塩および周期律表第Ⅶ族の金属塩と有機ジカルボン酸とを反応させて得られる亜鉛含有固体触媒成分を用いて、炭酸ガスとエポキシドとを共重合することを特徴としている。

発明の具体的説明

以下、本発明に係るポリアルキレンカーボネートの製造方法について具体的に説明する。

エポキシド

本発明ではエポキシドとしては、モノエポキシドを用いることが好ましく、具体的には、エチレ

ンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ペンテンオキシド、2-ペンテンオキシド、1-ヘキセンオキシド、1-オクテンオキシド、1-デセンオキシド、シクロペンテンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキサンオキシド、3-フェニルプロピレンオキシド、3,3,3-トリフルオロプロピレンオキシド、3-ナフチルプロピレンオキシド、3-フェノキシプロピレンオキシド、3-ナフトキシプロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、3-ビニルオキシプロピレンオキシド、3-トリメチルシリルオキシプロピレンオキシド、メチルグリシジルカーボネート、エチルグリシジルカーボネート、コレステリルグリシジルカーボネートなどが用いられ、このうちプロピレンオキシド、エチレンオキシド、シクロヘキセンオキシドが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。

亜鉛塩

本発明で触媒を合成する際に用いられる亜鉛塩は、たとえばフッ化亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、炭酸亜鉛、乳酸亜鉛、硝酸亜鉛、燐酸亜鉛、サリチル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、硫酸亜鉛などが挙げられ、このうち酢酸亜鉛、硝酸亜鉛が好ましい。

第Ⅶ族金属塩

本発明で触媒を合成する際に用いられる周期律表第Ⅶ族金属の塩としては、具体的には、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄、硫酸鉄、硝酸鉄、乳酸鉄、酢酸鉄、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト、炭酸コバルト、硝酸コバルト、燐酸コバルト、酢酸コバルト、安息香酸コバルト、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、燐酸ニッケル、乳酸ニッケル、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、塩化ロジウム、臭化ロジウム、ヨウ化ロジウム、酢酸ロジウム、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、

硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、酢酸パラジウム、塩化イリジウム、臭化イリジウム、ヨウ化イリジウムなどが用いられ、このうちコバルト、ニッケルの酢酸塩が好ましい。

有機ジカルボン酸

本発明で用いられる触媒を合成する際に用いられる有機ジカルボン酸としては、具体的には、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、1,5-ペンタンジカルボン酸、1,6-ヘキサンジカルボン酸、1,8-オクタンジカルボン酸、1,10-デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が用いられ、このうちグ

ルタル酸、アジピン酸が好ましい。これらは単独で用いても、また、2種以上を混合して用いてもかまわない。

触媒調製方法

本発明では、上記のような亜鉛塩および周期律表第Ⅵ族の金属塩と、有機ジカルボン酸とを反応させて亜鉛含有固体触媒成分を調製するが、この際これらの化合物を極性溶媒に溶解して反応させることが好ましい。このような極性溶媒としては水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノールなどのアルコール類を用いることが好ましい。亜鉛塩、周期律表第Ⅵ族の金属塩および有機ジカルボン酸の添加量比率は、亜鉛塩1モルに対して、周期律表第Ⅵ族の金属塩は0.01～1000モル好ましくは0.1～500モルの範囲にあり、有機ジカルボン酸は、亜鉛塩と金属塩の合計のモル数に対して、0.1倍～10倍好ましくは0.5倍～2倍の範囲である。亜鉛塩、周期律表第Ⅵ族の金属塩および有機ジカルボン酸の添加順序は、特に限定されない。

水素の1種類または2種類以上重合溶媒として用いることが好ましい。なお、場合によってはモノマー（エポキシド）それ自身を重合媒体とすることも可能であり、また本発明に係る上記のような重合反応を、気相重合、たとえば流動触媒床中での重合反応として行なうこともできる。重合溶媒、モノマー（エポキシド）、炭酸ガス、触媒の添加順序は特に限定されない。溶媒とモノマー（エポキシド）の仕込比は、通常、容積比で0対100～99対1特に0対100～90対10の範囲が好ましい。

反応系に供給する炭酸ガスの圧力は、特に限定されないが、0 kg/cm²・G～200 kg/cm²・G、好ましくは3 kg/cm²・G～100 kg/cm²・G、さらに好ましくは5 kg/cm²・G～50 kg/cm²・Gの圧力であることが好ましい。重合温度は、通常0℃～200℃、好ましくは50℃～150℃である。

本発明では、長時間重合反応を行なうことによって、ポリマーの収量を増やすことが可能であ

反応温度は溶液の凝固点以上であれば特に限定はされないが、通常、0℃～200℃、好ましくは0℃～150℃の範囲である。反応時間は、反応温度によって左右されるため、特に限定されないが、通常30分～48時間、好ましくは30分～24時間の範囲で反応させる。

反応によって生成した析出物を、濾過し、次いで乾燥して重合用触媒として用いる。

重合方法

上記のような触媒を用いて、炭酸ガスとエポキシドとの共重合を行なうに際しては、通常、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロメタン、メチレンジクロリド、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、エチルクロリド、トリクロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、クロルベンゼン、プロモベンゼンなどのハロゲン化炭化

る。従って、重合時間は、特に限定されないが、通常30分～240時間、好ましくは1時間～80時間、さらに好ましくは1時間～10時間の範囲である。

また上記のような重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができ、さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行なうことも可能である。

重合反応終了後、触媒残渣は濾過することにより、あるいは希酸、希アルカリの水溶液を用いて洗浄することにより除去できる。得られたポリマーは、重合媒体のフラッシュや蒸発乾固、あるいは良溶媒に溶解したポリマーをヘキサンやメタノールのような貧溶媒中で析出することによって回収できる。

発明の効果

本発明によれば、特定の触媒を用いることにより、これまで利用されていなかった炭酸ガスを原料として有用なポリマーが合成できる。このポリマーは、良好な透明性を有しており、かつ加熱す

ると完全に分解するという特徴を有している。このため、このポリマーは、一般成形物、フィルム、ファイバー用途などに用いられるばかりでなく、レンズ、光ファイバー、光ディスク、セラミックバインダー、ロストフォームキャスティングなどの材料としても応用可能である。また、このポリマーは生体内で分解できる性質をも有しているため、医用材料などの生分解性を必要とする用途にも応用可能である。さらにこのポリマーを制膜材として用いた場合にも、優れた性能を発揮する。

以下本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

<触媒調製>

市販の酢酸亜鉛 12.5 g と酢酸ニッケル 14.2 g とをメタノール 250 ml に溶かし、この溶液を攪拌しつつ、この中にグルタル酸 15 g をメタノール 150 ml に溶かした溶液を室温で 30 分かけて滴下した。室温でさらに 2 時間攪拌

て重合に用いた。

<重 合>

実施例 1 と同様に行なった。ヘキサンスラリーとなっている紫色（触媒を含んでいるため）ポリマーを濾過した。乾燥後のポリマーの重量は 17.4 g であり、亜鉛金属 1 ミリモル当りのポリマーの収量は 1.4 g であった。

比較例 1

<触媒調製>

市販の酢酸亜鉛 20 g をメタノール 200 ml に溶かし、この溶液を攪拌しつつ、この中にグルタル酸 12 g をメタノール 150 ml に溶かした溶液を室温で 30 分かけて滴下した。室温でさらに 2 時間攪拌を続けた後、白色の析出物を濾過し、メタノールで洗浄した後、150℃で減圧乾燥して、ヘキサンスラリーとして重合に用いた。

<重 合>

実施例 1 と同様に行なった。ヘキサンスラリーとなっている白色（触媒を含んでいるため）ポリマーを濾過した。乾燥後のポリマーの重量は

を続けた後、薄緑色の析出物を濾過し、メタノールで洗浄した後、150℃で減圧乾燥して、ヘキサンスラリーとして重合に用いた。

<重 合>

内容積 2 l のオートクレーブにプロピレンオキシド 200 ml、ヘキサン 700 ml、触媒 5 g を加え、反応系に炭酸ガスを供給して、系内を 80℃、20 kg/cm²・G とし、消費される炭酸ガスを新たに系内に供給しながら 2 時間重合を行なった。

反応終了後、装置を冷却した後脱圧し、ヘキサンスラリーとなっている薄緑色（触媒を含んでいるため）ポリマーを濾過した。乾燥後のポリマーの重量は 15.7 g であった。亜鉛金属 1 ミリモル当りのポリマーの収量は 1.2 g であった。

実施例 2

<触媒調製>

添加する金属塩を酢酸ニッケルから酢酸コバルトに変えた以外は、実施例 1 と同様に行なった。紫色の析出物を濾過し、メタノールで洗浄した後 150℃で減圧乾燥して、ヘキサンスラリーとし

5.1 g であり、亜鉛金属 1 ミリモル当りのポリマーの収量は 0.2 g であった。

代理人 井理士 鈴木 俊一郎